

(19) Japan Patent Office (JP)
(12) KOKAI TOKKYO KOHO (A)
(11) Laid-open Application Number: 7-331164
(43) Publication Date: December 19, 1995

(51) Int. Cl. ⁶	Id. No.	Office Reg. No.	F1	Techn. Ind. Field.
C 09 D 163/00	PJM			
	PKG			
C 09 D 161/20	PHK			
C 09 D 175/004	PHP			

Examination Request: None

No. of Claims: 8 OL (total pages 6)

(21) Application No. 6-131806
(22) Application Filed: June 14, 1994

(71) Applicant: 000002886
Dainippon Ink and Chemicals Co., Ltd.
Address: 35-58, Sakashita 3-chome, Itabashi-ku, Tokyo
(72) Inventor: Masashi Ito
Address: 4-23-11, Okubo, Kikotsu-shi, Chiba
(72) Inventor: Akihiro Sawaguchi
Address: 3-30-16, Sakashita, Sakabashi-ku, Tokyo
(74) Patent Representative. Patent Attorney: K. Takahashi

(54) [Title of the Invention] RESIN COMPOSITION FOR COATING AND COATED STEEL SHEET

(57) [Abstract]

[Structure] A composition prepared by blending a reaction product of an epoxy resin of bisphenol A type with phosphoric acid, a polyester resin containing hydroxyl groups, and a methylated melamine resin is used as an undercoat for a precoated metal.

[Effect] Excellent adhesive properties, water resistance, and processability.

[Patent Claims]

[Claim 1] A thermosetting resin composition for coating comprising a modified epoxy resin(A) having a structure obtained by reacting phosphoric acid with epoxy groups of epoxy resin, a polyester resin (B) containing hydroxyl groups, a curing agent (C) as the necessary components.

[Claim 2] The composition as described in claim 1, wherein the modified epoxy resin (A) has a structure obtained by reacting phosphoric acid with an epoxy resin with an epoxy equivalent of 150-5,000.

[Claim 3] The composition as described in Claim 1 or Claim 2, wherein the modified epoxy resin (A) is obtained by conducting a reaction of hydroxyl groups bonded to phosphorus atoms in phosphoric acid with epoxy groups in the epoxy resin at a ratio of the former to the latter of 0.05-0.95 in equivalent ratio.

[Claim 4] The composition as described in Claim 1, Claim 2, or Claim 3, wherein the polyester resin (B) containing hydroxyl groups has a number-average molecular weight of 5,000-30,000.

[Claim 5] The composition of any one of claims 1 through 4, wherein the curing agent (C) is an aminoplast resin or a blocked isocyanate resin.

[Claim 6] The composition of any one of claims 1 through 5, wherein the modified epoxy resin (A), polyester resin (B) containing hydroxyl groups, and curing agent (C) are compounded at the following ratios based on the total of (A)-(C): modified epoxy resin (A) 0.1-20 wt.%, polyester resin (B) containing hydroxyl groups 70-95 wt.%, and curing agent (C) 5-70 wt.%.

[Claim 7] The composition of claim 6 additionally containing a pigment.

[Claim 8] A coated steel sheet in which the composition described in claim 7 is coated on a steel sheet and then a thermosetting resin composition composed of a polyester resin (D) containing hydroxyl groups, an aminoplast resin (E), and a pigment (F) is coated as a top layer.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Utilization] The present invention relates to a thermosetting resin composition for coatings, more specifically to a resin composition for coatings that can form a coating film with excellent processability and moisture resistance and to a coated steel sheet.

[0002]

[Prior Art Technology] The so-called precoated metal obtained by coating a steel sheet with a thermosetting resin composition for coatings and then with a top layer has been widely used for walls, roofs, shutters, and lightweight electric apparatuses.

[0003] Compositions obtained by combining polyester resins, aminoplast resins, or block isocyanate resins have been widely used in recent years as undercoat coating materials because of their excellent processability.

[0004] Furthermore, for example, Japanese Patent Application Laid-open Heisei 2-212569 has suggested a coating composition for a single-coat finish, this composition containing a modified epoxy resin prepared by conducting a reaction of phosphoric acid and an alcohol with an epoxy resin, and also an acrylic resin or polyester resin, and an aminoplast resin as resin components.

[0005]

[Problems Addressed by the Invention] However, combinations of polyester resins and aminoplast resins have a sealing ability lower and the performance, such as moisture resistance, degraded by comparison with those obtained when epoxy resin is used and such combinations are unsatisfactory for precoated metals. Furthermore, even when the coating composition described in Japanese Patent Application Laid-open Heisei 2-212569 was applied to a precoated metal, not only the moisture resistance and corrosion resistance were poor, but also the coating stability was low.

[0006] Accordingly, it is an object of the present invention to provide a coated steel sheet excellent in adhesion of the coating to the steel sheet, stability of the coating material, and also water resistance and processability.

[0007]

[Means to Resolve the Problems] With the foregoing in view, the inventors have conducted an intensive study and have found that a coating material with excellent adhesive properties and stability and a coated steel sheet with excellent moisture resistance and processability can be obtained by using a coating material comprising an epoxy resin modified with phosphoric acid, a polyester resin containing hydroxyl groups, and a curing agent as the necessary components. This finding led to the creation of the present invention.

[0008] Thus, the present invention provides a thermosetting resin composition for coating, comprising a modified epoxy resin (A) obtained by reacting phosphoric acid with epoxy resin, a polyester resin (B) containing hydroxyl groups, and an aminoplast resin or blocked isocyanate resin as a curing agent (C).

[0009] the present invention also relates to a coated steel sheet obtained by coating the above-described composition blended with a pigment and the like as a primer coat and then top coating a thermosetting resin composition composed of a polyester resin (D) containing hydroxyl groups, an aminoplast resin (E), and a pigment (F).

[0010] No specific limitation is placed on the epoxy resin employed for the manufacture of the modified epoxy resin (A) in accordance with the present invention. For example, bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, phenol novolak, cresol novolak, bisphenol A novolak, and other glycidyl ether-type epoxy resins or β -methyl-glycidyl ether and other glycidyl ether type epoxy

resins can be used. The especially preferred among them are glycidyl ether type epoxy resins of bisphenol A type. No specific limitation is placed on the epoxy equivalent of those epoxy resins, but the preferred epoxy equivalent is within a range of 150~5,000 g/eq. Thus, if the epoxy equivalent is above 150 g/eq, the adhesive properties and moisture resistance are greatly improved. Furthermore, good mutual solubility with the polyester resin (D) containing hydroxyl groups and excellent stability of the coating material are obtained when the epoxy equivalent is no more than 5,000 g/eq. The especially preferred is the range of 500~4,000 g/eq because the above-mentioned effects are especially good within this range.

[0011] The modified epoxy resin (A) used in accordance with the present invention has a structure obtained by the reaction of the above-described epoxy resin with phosphoric acid. One of the methods for the manufacture of modified epoxy resins, for example, disclosed in Japanese Patent Application Laid open Heisei 2-212569, produces epoxy resins having a structure obtained by the reaction of an epoxy resin, phosphoric acid and then with a low-molecular alcohol. However, phosphoric acid usually has a reactivity with epoxy groups higher than that with low-molecular alcohols. Therefore, a large amount of phosphoric acid is required to obtain the above-mentioned openly disclosed structure. As a result, the low-molecular alcohol forms excess phosphoric acid compounds and phosphoric acid esters, causing a significant problem of reduced adhesive properties. Therefore such phosphoric acid esters are preferably not present in the composition. Accordingly, the reaction ratio of hydroxyl groups present in phosphoric acid and epoxy resin is preferably such that epoxy groups remain unreacted. More specifically, it is preferred that an equivalent ratio of hydroxyl groups bonded to phosphorus atoms and epoxy groups be such that the (hydroxyl group)/(epoxy group) = 0.05~0.95. Further, it is especially preferred that the above ratio be such that (hydroxyl group)/(epoxy group) = 0.6~0.9.

[0012] When an alcohol is used as a solvent, there is a possibility of phosphoric acid compounds and phosphoric acid esters being formed. However, even if phosphoric ester compounds are formed, they will dissociate during heating and drying and will react with the excess epoxy groups, causing no degradation of adhesive properties.

[0013] The polyester resins (B) containing hydroxyl groups in accordance with the present invention are straight-chain polyester resins with excess alcohol component, which consist of a dihydric alcohol component such as ethylene glycol, propylene glycol, 1,6-hexanediol, diethylene glycol, dipropylene glycol, neopentyl glycol, Newpol BEP series (ethylene oxide adducts of bisphenol A, manufactured by Sanyo Chemical Co., Ltd.), Newpol BP series (propylene oxide adducts of bisphenol A, manufactured by Sanyo Chemical Co., Ltd.); and the like and a dicarboxylic acid such as isophthalic acid, terephthalic acid, fumaric acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, as well as maleic acid, succinic acid, phthalic acid, tetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid, and anhydrides thereof. No specific limitation is placed on the number-average molecular weight of the resin, but from the standpoint of mutual solubility with the modified epoxy resin (A) and coating film performance, it is preferred that the number-average molecular weight be within a range of 5,000~30,000. Furthermore, no specific limitation is placed on the content ratio of hydroxyl groups in the polyester resin (B) containing hydroxyl groups, that was thus obtained. However, from the standpoint of adhesion to steel sheets, it is especially preferred that the hydroxyl number (number for solids) be 5~50.

[0014] Alkylolated urea-formaldehyde resins, alkylolated melamine-formaldehyde resins, alkylolated benzoguanamine-formaldehyde resins, and the like can be used as the aminoplast resins which are the curing agent (C) in accordance with the present invention. Furthermore, examples of suitable blocked isocyanate resins include toluene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, isophorone diisocyanate, and the like, blocked by phenols, lactams, ketoximes, and the like, or combinations thereof. Among those resins, alkylolated melamine-formaldehyde resin is especially preferred because of its excellent processability and adhesive properties.

[0015] No specific limitation is placed on the compounding ratio of the modified epoxy resin (A), polyester resin (B) containing hydroxyl groups, and curing agent (C). However, from the standpoint of adhesive properties and moisture resistance, the content ratio of the modified epoxy resin (A) is preferably 0.1~20 wt.%; from the standpoint of processability and adhesive properties, the content ratio of the polyester resin (B) containing hydroxyl groups is preferably 70~95 wt.%; and from the standpoint of processability and adhesive properties, the content ratio of the curing agent (C) is preferably 5~70 wt.%, all the content ratios being based on the total of (A)~(C).

[0016] No specific limitation is placed on the solvents that can be used, and examples of suitable solvents include ketones, esters, hydrocarbons, ethers, and alcohols. However, ketones and esters are preferred because they demonstrate excellent solubilization ability. Specific examples of ketones include isophorone and cyclohexanone, and specific examples of esters include ethyl acetate and cellosolve acetate.

[0017] Well-known pigments and additives can be used, without any specific limitation, in the composition in accordance with the present invention. Examples of suitable pigments include strontium chromate, titanium dioxide, clay, bentone, and the like. Examples of additives include various pigment dispersing agents, viscosity adjusting agents, and the like.

[0018] The resin composition for coating in accordance with the present invention can be coated on a metal substrate such as hot-dip galvanized steel sheets, electrogalvanized steel sheets, tin-plated steel sheets, chromium steel, stainless steel, aluminum, and the like by the conventional coating methods, for example, roller coating method, spray coating method, and the like.

[0019] Curing of the resin composition for coating in accordance with the present invention can be conducted within a wide range of from 5 sec to 30 min at a temperature of from 150°C to 400°C.

[0020] When the composition in accordance with the present invention is used as an undercoat coating material, after it has been coated on a steel sheet by the above-mentioned method, a topcoat can be formed by using topcoat coating materials such as acrylic resins, silicone polyester resins, polyurethane resins, fluororesins, epoxy resins, polyester resins, and the like. Among them, polyester resins are preferred because of their excellent water resistance, corrosion resistance, and processability. In particular, when a thermosetting resin composition is used which contains a polyester resin (D) containing hydroxyl groups, an aminoplast resin (E), and a

pigment (F) as the necessary components, the effect of the present invention becomes especially significant.

[0021] Thus, the coated steel sheet in accordance with the present invention can be obtained by coating the above-described resin composition for coating on a steel sheet and then coating as a topcoat coating material a thermosetting resin composition comprising a polyester resin (D) containing hydroxyl groups, an aminoplast resin (E), and a pigment (F) as the necessary components.

[0022] No specific limitation is placed on the polyester resin (D) containing hydroxyl groups. The preferred resins, however, are straight-chain polyester resins with excess alcohol component, which consist of a dihydric alcohol component such as ethylene glycol, propylene glycol, 1,6-hexanediol, diethylene glycol, dipropylene glycol, neopentyl glycol, and the like and a dicarboxylic acid such as isophthalic acid, terephthalic acid, fumaric acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, as well as maleic acid, succinic acid, phthalic acid, tetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid, and anhydrides thereof. No specific limitation is placed on the number-average molecular weight of the resin, but from the standpoint of coating film performance, it is preferred that the number-average molecular weight be within a range of 5,000~30,000.

[0023] Alkylolated urea-formaldehyde resins, alkylolated melamine-formaldehyde resin, alkylolated benzoguanamine-formaldehyde resin, and the like can be used as the aminoplast resin (E). Furthermore, examples of suitable blocked isocyanate resins include toluene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, isophorone diisocyanate, and the like, blocked by phenols, lactams, ketoximes, and the like, or combinations thereof. Among those resins, alkylolated melamine-formaldehyde resin is especially preferred because of its excellent processability and adhesive properties.

[0024] No specific limitation is placed on pigment (F), and both organic and inorganic pigments may be used. Thus, pigments of various colors, such as titanium oxide, iron oxide red, carbon, cyanine blue, and the like, can be used according to the application. Furthermore, no specific limitation is placed on the additives or compounded substances. Thus, antifoaming agents, lubricating agents, pigment-dispersing agents, and the like can be used according to the application. Examples of suitable antifoaming agents include vinyl acetate emulsions, acrylic emulsions, and the like. Examples of suitable lubricating agents include carnauba wax, microcrystalline wax, acrylamide, and the like. Examples of suitable pigment-dispersing agents include alkylbenzenesulfonates and the like. Those examples are, however, not limiting.

[0025] Similarly to the undercoat compositions, well-known coating methods, such as roller coating method, spray coating method, and the like can be employed for coating the topcoat composition. Cutting of the top coat composition can be conducted within a wide range of from 5 sec to 30 min and from 150°C to 400°C.

[0026] No specific limitation is placed on the thickness of the undercoat layer and topcoat layer. It is, however, typically preferred that the underlayer thickness be 3~20 μm and that of the topcoat layer be 10~30 μm .

[0027]

[Examples] The present invention will be described hereinbelow based on examples thereof. In the examples, the term "parts" stands for weight parts and "%" stands for "wt.%".

[0028] Preparation Example 1 (Preparation of modified epoxy resin solution A-1)

A total of 600 parts of a commercial liquid BPA-type epoxy resin (for example, EPICLON 850, trade name, manufactured by Dainippon Ink and Chemicals Co., Ltd.), 200 parts of bisphenol A, and 4 parts of 2% aqueous solution of sodium hydroxide were placed in a four-neck flask equipped with a stirrer, a thermometer, a nitrogen supply tube, and a reflux cooler, and an epoxy resin with an epoxy equivalent of 600 was obtained by conducting the reaction at a temperature of 150°C, while introducing nitrogen gas. The epoxy resin was dissolved by adding 350 parts of xylene, 200 parts of ethylene glycol monobutyl ether, and 200 parts of 1-butyl alcohol. Upon cooling to a temperature of 80°C, a total of 34 parts of 89% phosphoric acid was added and the reaction was conducted until a stable viscosity was obtained. Then, modified epoxy resin solution A-1 was obtained by adding ethylene glycol monobutyl ether to obtain the content ratio of solids of 50%.

[0029] Preparation Example 2 (Preparation of modified epoxy resin solution A-2)

A total of 600 parts of a commercial liquid BPA-type epoxy resin (for example, EPICLON 850, trade name, manufactured by Dainippon Ink and Chemicals Co., Ltd.), 250 parts of bisphenol A, and 4 parts of 2% aqueous solution of sodium hydroxide were placed in a four-neck flask equipped with a stirrer, a thermometer, a nitrogen supply tube, and a reflux cooler, and an epoxy resin with an epoxy equivalent of 900 was obtained by conducting the reaction at a temperature of 150°C, while introducing nitrogen gas. The epoxy resin was dissolved by adding 350 parts of xylene, 200 parts of ethylene glycol monobutyl ether, and 200 parts of 1-butyl alcohol. Upon cooling to a temperature of 80°C, a total of 24 parts of 89% phosphoric acid was added and the reaction was conducted until a stable viscosity was obtained. Then, modified epoxy resin solution A-2 was obtained by adding ethylene glycol monobutyl ether to obtain the content ratio of solids of 50%.

[0030] Preparation Example 3 (Preparation of modified epoxy resin solution A-3)

A total of 500 parts of a commercial liquid BPA-type epoxy resin (for example, EPICLON 850, trade name, manufactured by Dainippon Ink and Chemicals Co., Ltd.), 250 parts of bisphenol A, and 4 parts of 2% aqueous solution of sodium hydroxide were placed in a four-neck flask equipped with a stirrer, a thermometer, a nitrogen supply tube, and a reflux cooler, and an epoxy resin with an epoxy equivalent of 2000 was obtained by conducting the reaction at a temperature of 160°C, while introducing nitrogen gas. The epoxy resin was dissolved by adding 350 parts of xylene, 200 parts of ethylene glycol monobutyl ether, and 200 parts of 1-butyl alcohol. Upon cooling to a temperature of 80°C, a total of 10 parts of 89% phosphoric acid was added and the reaction was conducted until a stable viscosity was obtained. Then, modified epoxy resin solution A-3 was obtained by adding ethylene glycol monobutyl ether to obtain the content ratio of solids of 50%.

[0031] Preparation Example 4 (Preparation of modified epoxy resin solution B-1)

A total of 600 parts of a commercial liquid BPA-type epoxy resin (for example, EPICLON 850, trade name, manufactured by Dainippon Ink and Chemicals Co., Ltd.), 200 parts of bisphenol A, and 4 parts of 2% aqueous solution of sodium hydroxide were placed in a four-neck flask equipped with a stirrer, a thermometer, a nitrogen supply tube, and a reflux cooler, and an epoxy resin with an epoxy equivalent of 600 was obtained by conducting the reaction at a temperature of 150°C, while introducing nitrogen gas. The epoxy resin was dissolved by adding 350 parts of xylene, 200 parts of ethylene glycol monobutyl ether, and 200 parts of 1-butyl alcohol. Upon cooling to a temperature of 80°C, a total of 73.4 parts of 89% phosphoric acid was added and the reaction was conducted until a stable viscosity was obtained. Then, modified epoxy resin solution B-1 was obtained by adding ethylene glycol monobutyl ether to obtain the content ratio of solids of 50%.

[0032] Example 1

A total of 1 part of modified epoxy resin solution A-1, 44 parts of a solution of polyester resin containing hydroxyl groups (Beckolite M-6801, manufactured by Dainippon Ink and Chemicals Co., Ltd., monomer composition: terephthalic acid, isophthalic acid, ethylene glycol; EO adduct of BPA, hydroxyl value: 8~15), 5 parts of methylated melamine resin (Cymel 325, manufactured by Mitsui Toatsu Kagaku Kogyo K. K.), 20 parts of strontium chromate, 150 parts of cyclohexanone, and 150 parts of Solvesso 100 were mixed to prepare an undercoat coating material. The topcoat coating material was prepared by mixing 55 parts of polyester resin containing hydroxyl groups (Beckolite 57-206, manufactured by Dainippon Ink and Chemicals Co., Ltd., monomer composition: terephthalic acid, isophthalic acid, ethylene glycol, neopentyl glycol, hydroxyl value: 30), 5 parts of methylated melamine resin (MS 11, manufactured by Sanwa Chemical Co., Ltd.), 20 parts of titanium dioxide, and 20 parts of isophorone. The undercoat coating material was coated on a hot-dip galvanized steel sheet with a sheet thickness of 0.6 mm and a zinc coating ratio of 90 g/cm², and the coating was dried for 60 sec at a temperature of 200°C to obtain a coating steel sheet with a coating film thickness of 5 µm. The top coating material was then coated and the coating was dried for 120 sec at a temperature of 240°C to obtain a coated steel sheet with a topcoat thickness of 17 µm and a total thickness of the undercoat and topcoat of 23 µm.

[0033] Example 2

An undercoat coating material was prepared by mixing 2 parts of modified epoxy resin solution A-1, 43 parts of a solution of polyester resin containing hydroxyl groups (Beckolite M-6801, manufactured by Dainippon Ink and Chemicals Co., Ltd.), 5 parts of methylated melamine resin (Cymel 325, manufactured by Mitsui Toatsu Kagaku Kogyo K. K.), 20 parts of strontium chromate, 15 parts of cyclohexanone, and 15 parts of Solvesso 100. A coating material of the same composition as in Example 1 was used for the topcoat coating material. The coating was conducted by the same method as in Example 1.

[0034] Example 3

An undercoat coating material was prepared by mixing 5 parts of modified epoxy resin solution A-1, 40 parts of a solution of polyester resin containing hydroxyl groups (Beckolite M-6801, manufactured by Dainippon Ink and Chemicals Co., Ltd.), 5 parts of methylated melamine resin (Cymel 325, manufactured by Mitsui Toatsu Kagaku Kogyo K. K.), 20 parts of strontium chromate, 15 parts of cyclohexanone, and 15 parts of Solvesso 100. A coating material of the same composition as in Example 1 was used for the topcoat coating material. The coating was conducted by the same method as in Example 1.

[0035] Example 4

An undercoat coating material was prepared by mixing 2 parts of modified epoxy resin solution A-2, 43 parts of a solution of polyester resin containing hydroxyl groups (Beckolite M-6801, manufactured by Dainippon Ink and Chemicals Co., Ltd.), 5 parts of methylated melamine resin (Cymel 325, manufactured by Mitsui Toatsu Kagaku Kogyo K. K.), 20 parts of strontium chromate, 15 parts of cyclohexanone, and 15 parts of Solvesso 100. A coating material of the same composition as in Example 1 was used for the topcoat coating material. The coating was conducted by the same method as in Example 1.

[0036] Example 5

An undercoat coating material was prepared by mixing 2 parts of modified epoxy resin solution A-3, 43 parts of a solution of polyester resin containing hydroxyl groups (Beckolite M-6801, manufactured by Dainippon Ink and Chemicals Co., Ltd.), 5 parts of methylated melamine resin (Cymel 325, manufactured by Mitsui Toatsu Kagaku Kogyo K. K.), 20 parts of strontium chromate, 15 parts of cyclohexanone, and 15 parts of Solvesso 100. A coating material of the same composition as in Example 1 was used for the topcoat coating material. The coating was conducted by the same method as in Example 1.

[0037] Comparative Example 1

An undercoat coating material was prepared by mixing 45 parts of a solution of polyester resin containing hydroxyl groups (Beckolite M-6801, manufactured by Dainippon Ink and Chemicals Co., Ltd.), 5 parts of methylated melamine resin (Cymel 325, manufactured by Mitsui Toatsu Kagaku Kogyo K. K.), 20 parts of strontium chromate, 15 parts of cyclohexanone, and 15 parts of Solvesso 100. A coating material of the same composition as in Example 1 was used for the topcoat coating material. The coating was conducted by the same method as in Example 1.

[0038] Comparative Example 2

An undercoat coating material was prepared by mixing 2 parts of epoxy resin solution (solids 50%) prior to the reaction with phosphoric acid, which was synthesized in Preparation Example 1, 43 parts of a solution of polyester resin containing hydroxyl groups (Beckolite M-6801, manufactured by Dainippon Ink and Chemicals Co., Ltd.), 5 parts of methylated melamine resin (Cymel 325, manufactured by Mitsui Toatsu Kagaku Kogyo K. K.), 20 parts of strontium chromate, 15 parts of cyclohexanone, and 15 parts of Solvesso 100. A coating material of the

same composition as in Example 1 was used for the topcoat coating material. The coating was conducted by the same method as in Example 1.

[0039] Comparative Example 3

An undercoat coating material was prepared by mixing 2 parts of modified epoxy resin solution B-1, 43 parts of a solution of polyester resin containing hydroxyl groups (Beckolite M-6801, manufactured by Dainippon Ink and Chemicals Co., Ltd.), 5 parts of methylated melamine resin (Cymel 325, manufactured by Mitsui Toatsu Kagaku Kogyo K. K.), 20 parts of strontium chromate, 15 parts of cyclohexanone, and 15 parts of Solvesso 100. A coating material of the same composition as in Example 1 was used for the topcoat coating material. The coating was conducted by the same method as in Example 1.

[0040] Physical properties of coating films on the coated steel sheets obtained in Examples 1~5 and Comparative Examples 1~3 were tested. The results are shown in Table 1 and Table 2. The tests of physical properties of the coating films were conducted by the following methods.

[0041] · Stability of coating material: all coating materials were stored for 1 month at a temperature of 40°C and then observations of separation and gelling state in the coating materials were conducted. The evaluation criteria were as follows.

◎ : no abnormalities

○ : slight setting

Δ : setting (soft cake)

× : setting (hard cake)

[0042] · Processability: an OT bending test was conducted at 25°C and the presence of cracks in the processing zone was observed. The evaluation criteria were as follows.

◎ : no abnormalities

○ : slight cracking was observed with a 20x magnifying glass

Δ : cracks appeared

× : coating film peeled

[0043] · Moisture resistance: flat portion was examined after 240 h at 45°C, 98%RH have elapsed. The evaluation criteria were as follows.

◎ : no abnormalities; evaluation 10 according to ASTM D-714

○ : gloss decrease; evaluation 10 according to ASTM D-714

Δ : no abnormalities in visual inspection, slight cracking was observed with a 20x magnifying glass; evaluation 10 according to ASTM D-714

× : bulging is observed in visual inspection; evaluation 8F according to ASTM D-714

[0044] : Corrosion resistance: a salt water spraying test was conducted at a temperature of 40°C and the cut section surface was observed after 240 h. The evaluation criteria were as follows.

[0045] ⊙ : no abnormalities

○ : white rust appeared, no bulging

Δ : red rust appeared, no bulging

× : bulging

[0046]

[Table 1]

Table 1. Testing of physical properties of coating film on coated steel sheet

	Embodiment 1	Embodiment 2	Embodiment 3	Embodiment 4	Embodiment 5
Stability of coating film	⊙	⊙	⊙	⊙	○
Processability	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Moisture resistance	○	⊙	⊙	⊙	⊙
Corrosion resistance	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙

[0047]

[Table 2]

Table 2. Testing of physical properties of coating film on coated steel sheet

	Comparative Example 1	Comparative Example 2	Comparative Example 3
Stability of coating film	⊙	⊙	×
Processability	⊙	⊙	⊙
Moisture resistance	×	×	×
Corrosion resistance	○	○	○

[0048] Effect of the Invention] The object of the present invention is to provide a coated steel sheet which demonstrates excellent adhesion of the coating to the steel sheet and stability of the coating material and also excellent water resistance and processability as a precoated metal.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-331164

(43) 公開日 平成7年(1995)12月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 163/00	P J M			
	P K G			
161/20	P H K			
175/04	P H P			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-131806	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成6年(1994)6月14日	(72) 発明者	伊藤 眞至 千葉県木更津市大久保4-23-11
		(72) 発明者	澤口 彰廣 東京都板橋区坂下3-30-16
		(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 被覆用樹脂組成物および塗装鋼板

(57) 【要約】

【構成】 ビスフェノールA型エポキシ樹脂と燐酸との反応物、水酸基含有ポリエステル樹脂、メチル化メラミン樹脂とを配合した組成物をプレコートメタル下塗層として使用。

【効果】 密着性、耐水性、加工性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂のエポキシ基に、磷酸を反応した構造を有する変性エポキシ樹脂（A）と、水酸基含有ポリエステル樹脂（B）と、硬化剤（C）とを必須成分とすることを特徴とする熱硬化性被覆用樹脂組成物。

【請求項2】 変性エポキシ樹脂（A）が、エポキシ当量150～5,000のエポキシ樹脂と磷酸とを反応した構造を有するものである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 変性エポキシ樹脂（A）が、磷酸の磷原子に結合する水酸基とエポキシ樹脂中のエポキシ基とを、前者/後者が当量比で0.05～0.95となる割合で反応させたものである請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】 水酸基含有ポリエステル樹脂（B）が、数平均分子量5,000～30,000のものである請求項1、2又は3記載の組成物。

【請求項5】 硬化剤（C）が、アミノプラスト樹脂またはブロックダイソシアネート樹脂である請求項1～4の何れか1つに記載の組成物。

【請求項6】 変性エポキシ樹脂（A）、水酸基含有ポリエステル樹脂（B）および硬化剤（C）の配合割合が、（A）～（C）の合計に対する割合で、変性エポキシ樹脂（A）が0.1～20重量%、水酸基含有ポリエステル樹脂（B）が70～95重量%、硬化剤（C）が5～70重量%である請求項1～5の何れか1つに記載の組成物。

【請求項7】 更に、顔料を含有する請求項6記載の組成物。

【請求項8】 請求項7に記載の組成物を鋼板に塗装し、次いで水酸基含有ポリエステル樹脂（D）と、アミノプラスト樹脂（E）と、顔料（F）とからなる熱硬化性樹脂組成物を上塗りした塗装鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱硬化性被覆用樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、加工性、耐湿性に優れた塗膜を形成し得る被覆用樹脂組成物および塗装鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】鋼板に熱硬化性被覆用樹脂組成物を塗り、さらに上塗り塗装したいいわゆるプレコーティッドメタルは、壁材、屋根材、シャッター、弱電機器などに広く使用されている。

【0003】下塗り塗料としては、近頃では高度な加工性に優れる点から、ポリエステル樹脂とアミノプラスト樹脂若しくはブロックイソシアネート樹脂との組み合わせた組成物が広く使用されている。

【0004】また、1コート仕上げ用の塗料組成物として、例えば特開平2-212569号公報には、エポキ

シ樹脂に磷酸とアルコールとを反応させた変性エポキシ樹脂と、アクリル樹脂若しくはポリエステル樹脂と、アミノプラスト樹脂とを樹脂成分とするものが挙げられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリエステル樹脂とアミノプラスト樹脂との組み合わせは、エポキシ樹脂を使用した場合に比較して、密着性に乏しく耐湿性等の性能も低下してプレコーティッドメタルとしては不満足なものである。また、特開平2-212569号公報に記載された塗料組成物をプレコーティッドメタルに応用した場合も、塗膜の耐湿性及び耐食性に劣る他、塗料の安定性にも劣るものであった。

【0006】本発明が解決しようとする課題は、鋼板との密着性および塗料の安定性に優れ、更に耐水性、加工性に優れる塗装鋼板を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明等は、上記現状に鑑み鋭意検討を重ねた結果、磷酸で変性したエポキシ樹脂と、水酸基含有ポリエステル樹脂と、硬化剤とを必須成分とした塗料を用いることにより密着性、安定性に優れた塗料、更に耐湿性及び加工性に優れた塗装鋼板が得られることを見だし本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち本発明は、エポキシ樹脂に磷酸を反応させて得られる変性エポキシ樹脂（A）、水酸基含有ポリエステル樹脂（B）、アミノプラスト樹脂もしくはブロックダイソシアネート樹脂を硬化剤（C）とすることを特徴とする熱硬化性被覆用塗料組成物である。

【0009】さらには上記組成物に顔料等を配合してプライマーコートとして塗装し、次いで、水酸基含有ポリエステル樹脂（D）と、アミノプラスト樹脂（E）と、顔料（F）とからなる熱硬化性樹脂組成物を上塗りした塗装鋼板に関する。

【0010】本発明における変性エポキシ樹脂（A）を製造するためのエポキシ樹脂は、特に限定されず、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック等のグリシジルエーテルもしくはβ-メチルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が使用され、特に好ましいものとしてはビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。これらエポキシ樹脂のエポキシ当量は特に制限されるものではないが、150～5,000g/eqでることが好ましい。即ち、150g/eq以上にすることにより密着性、耐湿性が著しく向上し、また、5,000g/eq以下にすることにより水酸基含有ポリエステル樹脂（D）との相溶性が良好となり塗料安定性に優れたものとなる。これらの効果が顕著である点から特に500～4,000g/eqの範囲が好ましい。

【0011】本発明で用いる変性エポキシ樹脂 (A) は、詳述したエポキシ樹脂と燐酸とを変性した構造を有する。変性エポキシ樹脂を製造する1方法としては、例えば前記特開平2-212569号公報において、エポキシ樹脂と燐酸と、更に低分子アルコールを反応させた構造を有するものが挙げられている。しかし、通常、燐酸は、低分子アルコールよりもエポキシ基の方が反応性に富むため、当該公報に記載された構造にするには多量の燐酸を用いる必要があり、その結果、低分子アルコールは、過剰の燐酸系化合物と燐酸エステル化物を形成して、密着性を低下させる重大なる問題を招来するものであった。よって、このような燐酸エステルは組成物中に存在しないほうが好ましい。したがって、エポキシ樹脂と燐酸中の水酸基との反応比はエポキシ基が残存する割合が好ましく、具体的には、エポキシ基と燐原子に結合する水酸基との当量比で、水酸基/エポキシ基=0.05~0.95となる割合が好ましく、なかでも水酸基/エポキシ基=0.6~0.9となる割合が特に好ましい。

【0012】溶剤としてアルコールを使用した場合燐酸系化合物と燐酸エステル化物を形成する可能性があるが、燐酸エステル化物を形成したとしても加熱乾燥時には解離して過剰のエポキシ基と反応するので密着性は低下しない。

【0013】本発明における水酸基含有ポリエステル樹脂 (B) は、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ニューポールBEPシリーズ (三洋化成製のビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物) ニューポールBPシリーズ (三洋化成製のビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物) 等の2価アルコール成分と、マレイン酸、琥珀酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸およびこれらの無水物およびイソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の2価カルボン酸とからなるアルコール成分過剰の直鎖ポリエステル樹脂である。数平均分子量は特に制限しないが、変性エポキシ樹脂

(A) との相溶性、塗膜性能から5,000~30,000の範囲が好ましい。また、得られる水酸基含有ポリエステル樹脂 (B) の水酸基含有率は特に限定されるものではないが、鋼板との密着性に優れる点から、特に水酸基価 (固形分値) として、5~50が好ましい。

【0014】本発明における硬化剤 (C) のアミノプラスト樹脂は、アルキロール化尿素-ホルムアルデヒド樹脂、アルキロール化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキロール化ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド樹脂等が使用される。また、ブロックダイソシアネート樹脂は、トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等をフェノール類、ラクタム類、ケトキシム類等およ

びこれらの組み合わせによってブロックされたものである。これらのなかでも特に加工性、密着性に優れる点からアルキロール化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂が好ましい。

【0015】変性エポキシ樹脂 (A)、水酸基含有ポリエステル樹脂 (B) および硬化剤 (C) の配合割合は、特に限定されるものではないが、(A)~(C) の合計に対する割合で、変性エポキシ樹脂 (A) が密着性、耐湿性の点から0.1~20重量%、水酸基含有ポリエステル樹脂 (B) が加工性、密着性の点から70~95重量%、硬化剤 (C) が加工性、密着性の点から5~70重量%であることが好ましい。

【0016】用いることのできる溶剤としては、特に制限されるものではないがケトン類、エステル類、炭化水素類、エーテル類、アルコール類があげられ、特に溶解性に優れる点からケトン類、エステル類が好ましく、代表例としてはケトン類ではイソホロン、シクロヘキサノンが、エステル類では酢酸エチル、セロソルブアセテート等があげられる。

【0017】本発明の組成物には、周知の顔料、添加剤を特に制限することなく使用できる。顔料としては、例えばストロンチウムクロメート、酸化チタン、クレイ、ベントン等を使用することができ、添加剤としては例えば各種の顔料分散剤、粘度調整剤等の添加剤を使用することができる。

【0018】本発明の被覆用樹脂組成物は周知の塗装法例えばロールコート、スプレーコート等によって、金属基材例えば熔融亜鉛メッキ鋼板、電気亜鉛メッキ鋼板、錫メッキ鋼板、クローム鋼、ステンレス鋼、アルミニウム等に塗布することができる。

【0019】本発明の被覆用塗料組成物の硬化は、150~400℃において5秒~30分の幅広い範囲で行うことができる。

【0020】更に、本発明の組成物を下塗り用塗料として用いた場合、上記方法で鋼板に塗工した後に、更に上塗り用塗料として、アクリル樹脂、シリコンポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられるが、なかでも耐水性、耐食性および加工性に優れる点からポリエステル樹脂が好ましく、特に、水酸基含有ポリエステル樹脂

(D) と、アミノプラスト樹脂 (E) と、顔料 (F) とを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物を用いた場合、本発明の効果が顕著なものとなる。

【0021】即ち、鋼板に上述した被覆用樹脂組成物を塗装し、次いで、上塗り用塗料として、水酸基含有ポリエステル樹脂 (D) と、アミノプラスト樹脂 (E) と、顔料 (F) とを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物塗料を塗工することにより本発明の塗装鋼板とすることができ

【0022】水酸基含有ポリエステル樹脂 (D) として

は特に限定されるものではないが、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の2価アルコール成分と、マレイン酸、琥珀酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸およびこれらの無水物およびイソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の2価カルボン酸とからなるアルコール成分過剰の直鎖ポリエステル樹脂が好ましく、また、特に制限されるものではないが数平均分子量は、塗膜性能から5, 000~30, 000の範囲が好ましい。

【0023】アミノプラスト樹脂(E)としては、アルキロール化尿素-ホルムアルデヒド樹脂、アルキロール化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキロール化ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド樹脂等が使用される。また、ブロックドイソシアネート樹脂は、トルエンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等をフェノール類、ラクタム類、ケトキシム類等およびこれらの組み合わせによってブロックされたものである。これらのなかでも特に加工性、密着性に優れる点からアルキロール化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂が好ましい。

【0024】顔料(F)としては、有機、無機共に特に制限されるものではなく、例えば酸化チタン、ベンガラ、カーボン、シアニンプール等、用途に応じて各色の顔料を使用することができる。また、添加剤或いは配合物についても特に制限されるものではなく、用途に応じて例えば、消泡剤、滑り剤、顔料分散剤等を使用でき、消泡剤の例として酢酸ビニル系エマルジョン、アクリル系エマルジョン等が、滑り剤の例としてカルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス、アクリル酸アマイド等が、顔料分散剤の例としてアルキルベンゼンスルホン酸塩等があげられるが、これらのものに限定されるものではない。

【0025】上塗り用組成物の塗装方法は下塗り用組成物と同様に周知の塗装法例えばロールコート、スプレーコート等によって塗布することができ、上塗り用組成物の硬化も下塗り用組成物と同様に、150~400℃において5秒~30分の幅広い範囲で行うことができる。

【0026】下塗り層と上塗り層の膜厚は、特に限定するものではないが、一般的には下塗り層は3~20 μ m、上塗り層は10~30 μ mが好ましい。

【0027】

【実施例】以下に実施例により本発明を説明する。例中、部は重量部を、%は重量%をあらわす。

【0028】製造例1(変性エポキシ樹脂溶液A-1の製造)

攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却器を具備した四つ口フラスコに、市販の液状BPA型エポキシ樹脂(例

えばEPICLON850:大日本インキ化学工業株式会社商品名)600部、ビスフェノールA200部、2%水酸化ナトリウム水溶液4部を仕込んで、窒素ガスを導入しながら150℃で反応してエポキシ当量600のエポキシ樹脂を得、キシレン350部、エチレングリコールモノブチルエーテル200部、1-ブチルアルコール200部を加えて溶解した。80℃に冷却して89%燐酸34部を添加し、安定な粘度を得るまで反応したのち、エチレングリコールモノブチルエーテルで固形分50%になるよう調製して変性エポキシ樹脂溶液A-1を得た。

【0029】製造例2(変性エポキシ樹脂溶液A-2の製造)

攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却器を具備した四つ口フラスコに、市販の液状BPA型エポキシ樹脂(例えばEPICLON850:大日本インキ化学工業株式会社商品名)600部、ビスフェノールA250部、2%水酸化ナトリウム水溶液4部を仕込んで、窒素ガスを導入しながら150℃で反応してエポキシ当量900のエポキシ樹脂を得、キシレン350部、エチレングリコールモノブチルエーテル200部、1-ブチルアルコール200部を加えて溶解した。80℃に冷却して89%燐酸24部を添加し、安定な粘度を得るまで反応したのち、エチレングリコールモノブチルエーテルで固形分50%になるよう調製して変性エポキシ樹脂溶液A-2を得た。

【0030】製造例3(変性エポキシ樹脂溶液A-3の製造)

攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却器を具備した四つ口フラスコに、市販の液状BPA型エポキシ樹脂(例えばEPICLON850:大日本インキ化学工業株式会社商品名)500部、ビスフェノールA250部、2%水酸化ナトリウム水溶液4部を仕込んで、窒素ガスを導入しながら160℃で反応してエポキシ当量2000のエポキシ樹脂を得、キシレン350部、エチレングリコールモノブチルエーテル200部、1-ブチルアルコール200部を加えて溶解した。80℃に冷却して89%燐酸10部を添加し、安定な粘度を得るまで反応したのち、エチレングリコールモノブチルエーテルで固形分50%になるよう調製して変性エポキシ樹脂溶液A-3を得た。

【0031】製造例4(変性エポキシ樹脂溶液B-1の製造)

攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却器を具備した四つ口フラスコに、市販の液状BPA型エポキシ樹脂(例えばEPICLON850:大日本インキ化学工業株式会社商品名)600部、ビスフェノールA200部、2%水酸化ナトリウム水溶液4部を仕込んで、窒素ガスを導入しながら150℃で反応してエポキシ当量600のエポキシ樹脂を得、キシレン350部、エチレングリコ

ールモノブチルエーテル200部、1-ブチルアルコール200部を加えて溶解した。80℃に冷却して89% 燐酸73.4部を添加し、安定な粘度を得るまで反応したのち、エチレングリコールモノブチルエーテルで固形分50%になるよう調製して変性エポキシ樹脂溶液B-1を得た。

【0032】実施例1

変性エポキシ樹脂溶液A-1 1部、水酸基含有ポリエステル樹脂溶液（大日本インキ化学工業株式会社製「ベッコライトM-6801」）モノマー構成：テレフタル酸、イソフタル酸、エチレングリコール、BPAのEO付加物、水酸基価：8~15）44部、メチル化メラミン樹脂（三井東圧化学工業株式会社製サイメル325）5部、ストロンチウムクロメート 20部、シクロヘキサノン 150部、ソルベッソ100 150部を混合して下塗り塗料を調製した。上塗り塗料には、水酸基含有ポリエステル樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製「ベッコライト57-206」）モノマー構成：テレフタル酸、イソフタル酸、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、水酸基価：30）55部、メチル化メラミン樹脂溶液（三和ケミカル株式会社製MS11）5部、酸化チタン20部、イソホロン20部を混合して調製した。亜鉛目付量90 g/cm²、板厚0.6mmの溶融亜鉛メッキ鋼板に、下塗り塗料を塗装し200℃×60秒で乾燥して塗膜厚5μmの塗装鋼板を得た。ついで、上塗り塗料を塗装し240℃×120秒で乾燥して塗膜厚17μm、下塗りと上塗り合計23μmの塗装鋼板を得た。

【0033】実施例2

変性エポキシ樹脂溶液A-1 2部、水酸基価ポリエステル樹脂溶液（大日本インキ化学工業株式会社製「ベッコライトM-6801」）43部、メチル化メラミン樹脂（三井東圧化学工業株式会社製サイメル325）5部、ストロンチウムクロメート 20部、シクロヘキサノン 15部、ソルベッソ100 15部を混合して下塗り塗料を調製した。上塗り塗料には、実施例1と同一組成の塗料を用いた。塗装も実施例1と同一方法で実施した。

【0034】実施例3

変性エポキシ樹脂溶液A-1 5部、水酸基含有ポリエステル樹脂溶液（大日本インキ化学工業株式会社製「ベッコライトM-6801」）40部、メチル化メラミン樹脂（三井東圧化学工業株式会社製サイメル325）5部、ストロンチウムクロメート 20部、シクロヘキサノン 15部、ソルベッソ100 15部を混合して下塗り塗料を調製した。上塗り塗料には、実施例1と同一組成の塗料を用いた。塗装も実施例1と同一方法で実施した。

【0035】実施例4

変性エポキシ樹脂溶液A-2 2部、水酸基含有ポリエ

ステル樹脂溶液（大日本インキ化学工業株式会社製「ベッコライトM-6801」）43部、メチル化メラミン樹脂（三井東圧化学工業株式会社製サイメル325）5部、ストロンチウムクロメート 20部、シクロヘキサノン 15部、ソルベッソ100 15部を混合して下塗り塗料を調製した。上塗り塗料には、実施例1と同一組成の塗料を用いた。塗装も実施例1と同一方法で実施した。

【0036】実施例5

変性エポキシ樹脂溶液A-3 2部、水酸基含有ポリエステル樹脂溶液（大日本インキ化学工業株式会社製「ベッコライトM-6801」）43部、メチル化メラミン樹脂（三井東圧化学工業株式会社製サイメル325）5部、ストロンチウムクロメート 20部、シクロヘキサノン 15部、ソルベッソ100 15部を混合して下塗り塗料を調製した。上塗り塗料には、実施例1と同一組成の塗料を用いた。塗装も実施例1と同一方法で実施した。

【0037】比較例1

水酸基含有ポリエステル樹脂溶液（大日本インキ化学工業株式会社製「ベッコライトM-6801」）45部、メチル化メラミン樹脂（三井東圧化学工業株式会社製サイメル325）5部、ストロンチウムクロメート 20部、シクロヘキサノン 15部、ソルベッソ100 15部を混合して下塗り塗料を調製した。上塗り塗料には、実施例1と同一組成の塗料を用いた。塗装も実施例1と同一方法で実施した。

【0038】比較例2

製造例1で合成した燐酸を反応させる前のエポキシ樹脂溶液（固形分50%）2部、水酸基含有ポリエステル樹脂溶液（大日本インキ化学工業株式会社製「ベッコライトM-6801」）43部、メチル化メラミン樹脂（三井東圧化学工業株式会社製サイメル325）5部、ストロンチウムクロメート 20部、シクロヘキサノン 15部、ソルベッソ100 15部を混合して下塗り塗料を調製した。上塗り塗料には、実施例1と同一組成の塗料を用いた。塗装も実施例1と同一方法で実施した。

【0039】比較例3

変性エポキシ樹脂溶液B-1 2部、水酸基含有ポリエステル樹脂溶液（大日本インキ化学工業株式会社製「ベッコライトM-6801」）43部、メチル化メラミン樹脂（三井東圧化学工業株式会社製サイメル325）5部、ストロンチウムクロメート 20部、シクロヘキサノン 15部、ソルベッソ100 15部を混合して下塗り塗料を調製した。上塗り塗料には、実施例1と同一組成の塗料を用いた。塗装も実施例1と同一方法で実施した。

【0040】実施例1~5、比較例1~3で得られた塗装鋼板の塗膜物性試験を行い、表-1及び表-2に示した。塗膜物性試験は次の方法で実施した。

【0041】・塗料安定性：各塗料を1ヶ月間40℃に保存した後、塗料の分離、ゲル化の状態を観察した。判定基準は次のようである。

- ◎：異常なし
- ：僅かに沈降
- △：沈降（ソフトケーキ）
- ×：沈降（ハードケーキ）

【0042】・加工性：0Tの折り曲げ試験を25℃で行い、加工部のクラックの有無を観察した。判定基準は次のようである。

- ◎：異常なし
- ：20倍のルーペで僅かなクラックを確認
- △：クラック発生、
- ×：塗膜剥離

【0043】・耐湿性：45℃、98%RHにて240時間経過後の平面部を観察した。判定基準は次のようである。

ある。

- ◎：異常なし、ASTM D-714による評価10
- ：光沢低下、ASTM D-714による評価10
- △：肉眼では異常なし、20倍のルーペで僅かなフクレを確認、ASTM D-714による評価10
- ×：肉眼でフクレを確認、ASTM D-714による評価8F以下

【0044】・耐食性：40℃にて塩水噴霧試験を行い、240時間後の切断端面を観察した。判定基準は次のようである。

- 【0045】◎：異常なし
- ：白錆発生でフクレなし
- △：赤錆発生でフクレなし
- ×：フクレ発生

【0046】

【表1】

表-1 塗装鋼板の塗膜物性試験

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
塗料安定性	◎	◎	◎	◎	○
加工性	◎	◎	◎	◎	◎
耐湿性	○	◎	◎	◎	◎
耐食性	◎	◎	◎	◎	◎

【0047】

【表2】

表-2 塗装鋼板の塗膜物性試験

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
塗料安定性	◎	◎	×
加工性	◎	◎	◎
耐湿性	×	×	×
耐食性	○	○	○

【0048】

【発明の効果】本発明が解決しようとする課題は、鋼板との密着性および塗料の安定性に優れ、更にプレコーテッドメタルとして耐水性、加工性に優れる塗装鋼板を提供することにある。